

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080679  
(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl. C08L 33/10  
B32B 27/30  
C08J 5/18  
//(C08L 33/10  
C08L 51:00 )

(21)Application number : 2001-202200 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD  
(22)Date of filing : 03.07.2001 (72)Inventor : FUJII HIDEYUKI  
KITAIKE YUKIO

(30)Priority  
Priority number : 2000202574 Priority date : 04.07.2000 Priority country : JP

## (54) ACRYLIC RESIN FILM FOR COATING SUBSTITUTE AND ACRYLIC LAMINATE MOLDING PREPARED BY USING THE SAME

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acrylic resin film for a coating substitute of which the moldability and the resistance to plasticizer-caused whitening are compatible with each other without detriment to surface hardness and heat resistance; and an acrylic laminate molding.

SOLUTION: This acrylic resin film comprises (I) 75-94.5 pts. thermoplastic polymer containing 50-100% MMA units and having a reduced viscosity of 0.1 L/g or lower and (II) 5.5-25 pts. rubber-containing polymer having an average particle size of 0.2-0.4  $\mu$  m and a three-layer structure consisting of (II-A) an intermediate MMA+MA polymer layer having a Tg of 0° C or higher but lower than 25° C, (II-B) an intermediate rubber polymer layer having a Tg lower than 0° C, and (II-C) an outermost MMA polymer layer, provided the sum of polymer (I) and polymer (II) is 100 pts. and that the sum of polymer (II-A) and polymer (II-B) is 5-18 pts. The acrylic laminate molding is prepared by laminating the resin film to a substrate.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.08.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3479645  
[Date of registration] 03.10.2003  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80679

(P2002-80679A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テマコト <sup>2</sup> (参考)
C 08 L 33/10		C 08 L 33/10	4 F 0 7 1
B 32 B 27/30		B 32 B 27/30	A 4 F 1 0 0
C 08 J 5/18	CEY	C 08 J 5/18	CEY 4 J 0 0 2
// (C 08 L 33/10 51:00)		(C 08 L 33/10 51:00)	

審査請求 有 請求項の数 7 O.L. (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-202200(P2001-202200)  
(22) 出願日 平成13年7月3日(2001.7.3)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-202574(P2000-202574)  
(32) 優先日 平成12年7月4日(2000.7.4)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000006035  
三菱レイヨン株式会社  
東京都港区港南一丁目6番41号  
(72) 発明者 藤井 秀幸  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内  
(72) 発明者 北池 幸雄  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内  
(74) 代理人 100088328  
弁理士 金田 幡之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装代替用アクリル樹脂フィルムおよびこれを用いたアクリル積層成形品

(57) 【要約】

【課題】 表面硬度、耐熱性を損なうことなく、耐可塑剤白化性と成形性を両立した塗装代替用アクリル樹脂フィルムおよびアクリル積層成形品を提供する。

【解決手段】 下記(I)75-94.5部、(II)5.5-25部を含み、(II)中の(II-A)+(II-B)が5-18部[(I)+(II)=100部]である塗装代替用アクリル樹脂フィルム、及びこれを基材に積層したアクリル積層成形品。

(I) 热可塑性重合体=MMA50-100%、還元粘度0.1L/g以下。 (II) ゴム含有重合体=Tgが0°C以上25°C未満のMMA+MA系最内層重合体(II-A)、Tgが0°C未満のBA系中間層ゴム重合体(II-B)、MMA系最外層重合体(II-C)からなる3層構造を有する平均粒子径0.2-0.4μmのゴム含有重合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下に示される熱可塑性重合体(I) 7.5~94.5質量部およびゴム含有重合体(II) 5.5~25質量部を含んでなり、ゴム含有重合体(II)中の最内層重合体(II-A)およびゴム重合体(II-B)からなる弾性重合体((II-A)+(II-B))の量が5~18質量部[成分(I)および成分(II)の合計100質量部]であることを特徴とする塗装代替用アクリル樹脂フィルム。

## 熱可塑性重合体(I)

メタクリル酸アルキルエステル50~100質量%と、アクリル酸アルキルエステル0~50質量%と、これらと共に重合可能な他のビニル单量体0~49質量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25°Cで測定)が0.1L/g以下である熱可塑性重合体。

## ゴム含有重合体(II)

最内層が、メタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルを含む单量体を重合して得たガラス転移温度が0°C以上25°C未満である最内層重合体(II-A)からなり、中間層が、アクリル酸アルキルエステルを含む单量体を重合して得たガラス転移温度が0°C未満であるゴム重合体(II-B)からなり、最外層が、メタクリル酸アルキルエステルを含む单量体を重合して得た最外層重合体(II-C)からなる、3層構造を有する平均粒子径0.2~0.4μmのゴム含有重合体。

【請求項2】 以下に示される熱可塑性重合体(I) 6.5~94.4質量部、ゴム含有重合体(II) 5.5~25質量部および熱可塑性重合体(III) 0.1~10質量部を含んでなり、ゴム含有重合体(II)中の最内層重合体(II-A)およびゴム重合体(II-B)からなる弾性重合体((II-A)+(II-B))の量が5~18質量部[成分(I)、成分(II)および成分(III)の合計100質量部]であることを特徴とする塗装代替用アクリル樹脂フィルム。

## 熱可塑性重合体(I)

メタクリル酸アルキルエステル50~100質量%と、アクリル酸アルキルエステル0~50質量%と、これらと共に重合可能な他のビニル单量体0~49質量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25°Cで測定)が0.1L/g以下である熱可塑性重合体。

## ゴム含有重合体(II)

最内層が、メタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルを含む单量体を重合して得たガラス転移温度が0°C以上25°C未満である最内層重合体(II-A)からなり、中間層が、アクリル酸アルキルエステルを含む单量体を重合して得たガラス転移温度が0°C未満であるゴム重合体(II-B)からなり、最外層が、メタクリル酸アルキルエステルを含む单量体を重合

して得た最外層重合体(II-C)からなる、3層構造を有する平均粒子径0.2~0.4μmのゴム含有重合体。

## 熱可塑性重合体(III)

メタクリル酸メチル50~100質量%と、これと共に重合可能な他のビニル单量体0~50質量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25°Cで測定)が0.2L/gを超える熱可塑性重合体。

【請求項3】 鉛筆硬度(J1S K5400に基づく測定)がH以上である請求項1または2記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項4】 热变形温度(ASTM D648に基づく測定)が80°C以上である請求項1または2記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項5】 片面に絵柄が印刷されている請求項1または2記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項6】 請求項1または2記載のアクリル樹脂フィルムを基材に積層したことを特徴とするアクリル積層成形品。

【請求項7】 請求項1または2記載のアクリル樹脂フィルムに、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施し、その後基材である樹脂を射出成形することにより得られた請求項6記載のアクリル積層成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の塗装代替用アクリル樹脂フィルムを積層したアクリル積層成形品、およびそのような成形品の製造に用いる塗装代替用アクリル樹脂フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 プラスチック製品の表面に装飾を施す方法としては、大きく分ければ、直刷り法と転写法がある。直刷り法は、成形品に直接印刷する方法であり、バッド印刷法、曲面シルク印刷法、静電印刷法などがある。これらは複雑な形状を有する成形品の製造には不適であり、高度な意匠性を付与することも困難である。一方、転写法には、熱転写法や水転写法があるが、比較的コストが高いという問題がある。

【0003】 上記以外の方法としては、低成本で成形品に意匠性を付与する方法として、インモールド成形法がある。この方法は、印刷したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシートもしくはフィルムを、あらかじめ真空成形などによって三次元の形態に成形した後、あるいは成形せずに、射出成形金型内にインサートし、基材となる樹脂を射出成形するものである。インモールド成形では、樹脂シートもしくはフィルムと基材樹脂を一体化させる場合と、印刷のみ転写させる場合がある。インモールド成形に適したアクリル樹脂フィルムは、特開平8-323934号公報、特開平11-147237号公報等に開示されている。この

様なアクリル樹脂フィルムは、成形品に加飾性を賦与するばかりでなく、クリアー塗装の代替材料として用いられている。

【0004】また、特開平2000-167869号公報、特開平2000-178365号公報、特開平2000-178399号公報では、何れもゴム層の内側にガラス転移温度が20°C以上の重合体を有するゴム弹性体を用いたインモールド成形に用いることができるアクリル樹脂フィルムが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、インモールド成形法により成形された、表層にアクリル樹脂フィルム層を有する部材が、自動車内装用に用いられている。

【0006】例えば、特開平8-323934号公報では、特定粒子径のゴム含有重合体を従来より少量使用することで、表面硬度、耐熱性、成形性に優れたアクリル樹脂フィルムが得られることが記載されている。しかしながら、このフィルムが積層された部材に、DOP(ジオクチルフタレート)等の可塑剤を含むボリ塩化ビニル製等の吸盤を張り付けた場合、経時変化により白化するという問題がある。

【0007】また例えば、特開平11-147237号公報では、ガラス転移温度が約105°Cのハード芯構造のゴム含有重合体を使用することが提案されている。この方法では、表面硬度に優れたアクリル樹脂フィルムが得られるものの、ソフト芯ゴムと比較すると弹性率が高くなるので成形性が劣るという問題がある。具体的には、フィルムが硬いので製膜時のトリム端面が不安定になったり、真空成形時の予備加熱の時間が長くなり生産性が悪くなったり、コーナー部で白化が発生したり、コーナー部の金型へのフィルム追從性が悪くなったり、金型から取り出すときにフィルムが割れたりするという問題がある。

【0008】また、特開平2000-167869号公報、特開平2000-178365号公報、特開平2000-178399号公報に記載のアクリル樹脂フィルムには、何れもゴム層の内側にガラス転移温度が20°C以上の重合体を有するゴム弹性体が用いられている。しかし、実質的には、特開平11-147237号公報記載のゴム含有重合体と同様に、ガラス転移温度が約105°Cの最内層重合体を有するハード芯構造のゴム弹性体に関するものなので、特開平11-147237号公報に記載の技術と同様の問題がある。

【0009】本発明の目的は、これら従来技術の課題を解決することにあり、具体的には、表面硬度、耐熱性を損なうことなく、耐可塑剤白化性と成形性を両立した塗装代替用アクリル樹脂フィルム、およびこれを用いたアクリル積層成形品を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の如

き課題を解決するために鋭意検討の結果、特定の構造を有するゴム含有重合体と、特定の熱可塑性重合体とを特定の割合で含むアクリル樹脂フィルムが、非常に優れた効果を奏することを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち本発明は、以下に示される熱可塑性重合体(I)75~94.5質量部およびゴム含有重合体(II)5.5~25質量部を含んでなり、ゴム含有重合体(II)中の最内層重合体(II-A)およびゴム重合体(II-B)からなる弹性重合体((II-A)+(II-B))の量が5~18質量部【成分(I)および成分(II)の合計100質量部】であることを特徴とする塗装代替用アクリル樹脂フィルムである。

熱可塑性重合体(I)

メタクリル酸アルキルエステル50~100質量%と、アクリル酸アルキルエステル0~50質量%と、これらと共重合可能な他のビニル单量体0~49質量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25°Cで測定)が0.1L/g以下である熱可塑性重合体。

ゴム含有重合体(II)

最内層が、メタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルを含む单量体を重合して得たガラス転移温度が0°C以上25°C未満である最内層重合体(II-A)からなり、中間層が、アクリル酸アルキルエステルを含む单量体を重合して得たガラス転移温度が0°C未満であるゴム重合体(II-B)からなり、最外層が、メタクリル酸アルキルエステルを含む单量体を重合して得た最外層重合体(II-C)からなる、3層構造を有する平均粒子径0.2~0.4μmのゴム含有重合体。

【0012】さらに本発明は、前記熱可塑性重合体(I)65~94.4質量部、前記ゴム含有重合体(II)5.5~25質量部、および以下に示される熱可塑性重合体(III)0.1~10質量部を含んでなり、ゴム含有重合体(II)中の最内層重合体(II-A)およびゴム重合体(II-B)からなる弹性重合体((II-A)+(II-B))の量が5~18質量部【成分(I)、成分(II)および成分(III)の合計100質量部】であることを特徴とする塗装代替用アクリル樹脂フィルムである。

熱可塑性重合体(III)

メタクリル酸メチル50~100質量%と、これと共重合可能な他のビニル单量体0~50質量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25°Cで測定)が0.2L/gを超える熱可塑性重合体。

【0013】さらに本発明は、それらアクリル樹脂フィルムを基材に積層したことを特徴とするアクリル積層成形品である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に用いる熱可塑性重合体(I)は、メタクリル酸アルキルエステル50～100質量%と、アクリル酸アルキルエステル0～50質量%と、これらと共に重合可能な他のビニル単量体0～49質量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.1L/g以下の熱可塑性重合体である。

【0015】熱可塑性重合体(I)の還元粘度が0.1L/g以下であることにより、フィルム原料樹脂の溶融時に適度の伸びが生じ、製膜性が良好となる。また、この還元粘度の下限値については、0.05L/g以上であることが好ましい。0.05L/g以上であれば、フィルムが脆くなることに起因するフィルム製膜時および印刷時のフィルム切れの問題が生じ難くなる。

【0016】熱可塑性重合体(I)に使用するメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が挙げられる。この中で、メタクリル酸メチルが最も好ましい。メタクリル酸アルキルエステルは、50～100質量%の範囲内で使用する。

【0017】熱可塑性重合体(I)に必要に応じて使用するアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等が挙げられる。アクリル酸アルキルエステルは、0～50質量%、好ましくは0.1～40質量%の範囲内で使用する。

【0018】熱可塑性重合体(I)に必要に応じて使用する共重合可能な他のビニル単量体としては、従来より知られる各種の単量体が使用可能である。他のビニル単量体は、0～49質量%の範囲内で使用する。

【0019】熱可塑性重合体(I)は、これらの単量体を重合して成るものである。その重合方法は特に限定されず、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等により行なうことができる。重合体の還元粘度を所定の範囲内にするには、連鎖移動剤を使用するとよい。連鎖移動剤としては、従来より知られる各種のものが使用できるが、特にメルカプタン類が好ましい。連鎖移動剤の使用量は、単量体の種類および組成により適宜決める必要がある。

【0020】本発明に用いるゴム含有重合体(II)は、耐可塑剤白化性と成形性を両立するために重要な成分であり、好適にはアクリル酸アルキルエステルをゴムの主成分として含む3層構造を有するグラフト共重合体である。

【0021】具体的には、ゴム含有重合体(II)は、最内層が、メタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルを含む単量体を重合して得たガラス転移温度が0℃以上25℃未満である最内層重合体(II-A)からなり、中間層が、アクリル酸アルキルエステルを含む単量体を重合して得たガラス転移温度が0℃未満であるゴム重合体(II-B)からなり、最外層が、メ

タクリル酸アルキルエステルを含む単量体を重合して得た最外層重合体(II-C)からなる、3層構造を有する平均粒子径0.2～0.4μmのゴム含有重合体である。

【0022】ゴム含有重合体(II-A)は、メタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルを主成分として含む単量体から得られるが、そのアクリル酸アルキルエステルとしては、従来より知られる各種のものが使用できる。特に、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等が好ましい。また、メタクリル酸アルキルエステルも同様に、従来より知られる各種のものが使用できるが、特にメタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル等が好ましい。ゴム重合体(II-B)の主成分として用いられるアクリル酸アルキルエステル、最外層重合体(II-C)の主成分として用いられるメタクリル酸アルキルエステルについても同様である。

【0023】最内層重合体(II-A)およびゴム重合体(II-B)からなる弾性重合体((II-A)+(II-B))を得るに際しては、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステル以外のビニル単量体を共重合させることができる。このビニル単量体としては、スチレン、アクリロニトリルなどが好ましい。

【0024】弾性重合体((II-A)+(II-B))を得るには、通常は、さらに共重合性の架橋性単量体を使用する。この架橋性単量体としては、特に限定されないが、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリル、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルシンナメート等が挙げられる。これらは1種類を単独で、または2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0025】この共重合性の架橋性単量体を使用すると、フィルムに接触する樹脂中に含まれる可塑剤によるゴムの膨潤に起因する白化を軽減できるので好ましい。

【0026】弾性重合体((II-A)+(II-B))中、最内層重合体(II-A)20～60質量%、ゴム重合体(II-B)80～40質量%の割合であることが、耐可塑剤白化性と成形性の観点から好ましい。特に、最内層重合体(II-A)は30質量%以上の割合であることがより好ましい。また特に成形性の点から、ゴム重合体(II-B)は50質量%以上の割合であることがより好ましい。

【0027】最内層重合体(II-A)は、フィルムの耐可塑剤白化性を発現させるために必要である。この最内層重合体(II-A)のガラス転移温度は0℃以上25℃未満である。このガラス転移温度が0℃未満ではフィルムの耐可塑剤白化性が劣り、25℃を超えるとフィルムの真空成形時の成形性が劣るので、何れの場合も工業的利用価値が低くなる。耐可塑剤白化性の観点からは、最

内層重合体(II-A)のガラス転移温度は2°C以上が好ましく、15°C以上がより好ましい。一方、真空成形時の成形性の観点からは、最内層重合体(II-A)のガラス転移温度は、24°C以下が好ましく、10°C以下がより好ましい。フィルムの耐可塑剤白化性と成形性の両方のバランスを考慮すると、最内層重合体(II-A)のガラス転移温度は、2°C以上25°C未満が好ましく、15°C以上24°C以下がより好ましい。

【0028】最外層重合体(II-C)は、弹性重合体((II-A)+(II-B))の存在下に、メタクリル酸アルキルエステルを主成分とする单量体をグラフト重合することにより形成できる。メタクリル酸アルキルエステルの使用量は、最外層重合体(II-C)に用いる单量体中、好ましくは50質量%以上である。メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。

【0029】最外層重合体(II-C)を得るに際しては、メタクリル酸アルキルエステルと共に重合可能な他のビニル单量体を併用できる。他のビニル单量体としては、特に限定されないが、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリロニトリル等が挙げられる。他のビニル单量体の使用量は、最外層重合体(II-C)に用いる单量体中、好ましくは50質量%以下である。

【0030】最外層重合体(II-C)は、弹性重合体((II-A)+(II-B))100質量部に対し、10~400質量部であることが好ましく、20~200質量部であることがより好ましい。これら範囲の下限値は、弹性重合体の凝集が起こり難くなり、透明性が良好となる点で有意義である。また、最外層重合体(II-C)を得る為の重合は、少なくとも1段以上で行うことができる。

【0031】本発明において、ゴム含有重合体(II)の平均粒子径は0.2~0.4μmである。この平均粒子径が0.2μm未満であると、本発明のゴム含有重合体(II)の使用量では得られるフィルムが脆くなり、フィルム製膜性が不良となる。また、平均粒子径が0.4μmを超えると、フィルムの透明性が不良となる。特に、フィルムの透明性と製膜性を考慮すると、平均粒子径は0.25~0.35μmであることが好ましい。

【0032】ゴム含有重合体(II)は、従来より知られる乳化重合等により製造できる。その際の重合温度は、用いる重合開始剤の種類や量によって異なるが、40~120°C好ましくは、60~95°Cである。

【0033】重合開始剤は、従来より知られる各種のものが使用できる。その添加方法は、水相、单量体相いずれか片方、または双方に添加する方法を用いることができる。

きる。

【0034】乳化剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤が使用できる。特に、アニオン系の界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム系等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム系等のスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩等が挙げられる。

【0035】乳化重合法によって得たポリマーラテックスに対しては、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法など、従来より知られる各種の凝固法を用いることができる。酸凝固法としては、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸を使用することができ、塩凝固法としては、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム等の無機塩、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の有機塩を使用することができる。凝固された重合体をさらに洗浄、脱水、乾燥することによって、ゴム含有重合体(II)を得ることができます。

【0036】本発明に用いる熱可塑性重合体(III)は、メタクリル酸メチル50~100質量%と、これと共に重合可能な他のビニル单量体0~50質量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25°Cで測定)が0.2L/gを超える熱可塑性重合体である。

【0037】本発明において、熱可塑性重合体(III)を使用すると、フィルム製膜性が向上するので、特に高いレベルの厚み精度や製膜速度が必要となる場合に有用である。特に、熱可塑性重合体(III)の還元粘度が0.2L/gを超えた範囲であることによって、厚み精度の良好なフィルムが得られる。この還元粘度は、通常0.2L/gを超えて2L/g以下、好ましくは1.2L/g以下である。

【0038】熱可塑性重合体(III)に必要に応じて使用する、メタクリル酸メチルと共に重合可能な他のビニル系单量体としては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、ビニルシアン化合物等が挙げられる。

【0039】熱可塑性重合体(III)は、これらの单量体を重合して成るものである。その重合方法は、乳化重合法が好ましく、従来より知られる乳化重合法によって製造した重合体ラテックスを、各種の凝固剤により分離回収し、あるいはスプレードライにより固体分を分離回収し、重合体粉末を得ることによって得られる。

【0040】本発明のアクリル樹脂フィルムは、熱可塑

性重合体(III)を使用しない場合は、熱可塑性重合体(I)およびゴム含有重合体(II)の合計100質量部を基準として、熱可塑性重合体(I)75~94.5質量部と、ゴム含有重合体(II)5.5~25質量部とを主成分として含んで成るものである。

【0041】熱可塑性重合体(III)は、これらの単量体を重合して成るものである。その重合方法は、乳化重合法が好ましく、従来より知られる乳化重合法によって製造した重合体ラテックスを、各種の凝固剤により分離回収し、あるいはスプレードライにより固形分を分離回収し、重合体粉末を得ることによって得られる。

【0042】本発明のアクリル樹脂フィルムは、熱可塑性重合体(III)を使用しない場合は、熱可塑性重合体(I)およびゴム含有重合体(II)の合計100質量部を基準として、熱可塑性重合体(I)75~94.5質量部と、ゴム含有重合体(II)5.5~25質量部とを主成分として含んで成るものである。

【0043】また、熱可塑性重合体(III)を使用する場合は、熱可塑性重合体(I)、ゴム含有重合体(II)および熱可塑性重合体(III)の合計100質量部を基準として、熱可塑性重合体(I)65~94.4質量部と、ゴム含有重合体(II)5.5~25質量部と、熱可塑性重合体(III)0.1~10質量部とを主成分として含んで成るものである。この場合、熱可塑性重合体(II)の使用量を0.1質量部以上にすることにより、製膜性向上効果が発現し、一方、10質量部以下にすることにより、樹脂組成物の粘度を抑え、フィルム製膜性の低下や透明性の低下を防止することができる。

【0044】また、ゴム含有重合体(II)中の弾性重合体((II-A)+(II-B))の量は、成分(I)および成分(II)の合計100質量部、または、成分(I)、成分(II)および成分(III)の合計100質量部を基準として、5~18質量部であり、好ましくは8~12質量部である。この量を5質量部以上にすることにより、フィルムが脆くなり難くなり、製膜性が向上する。また、18質量部以下にすることにより、フィルムの透明性が向上し、かつ塗装代替フィルムに必要な表面硬度が得られる。

【0045】本発明のアクリル樹脂フィルムは、必要に応じて、一般的な配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃助剤、発泡剤、充填剤、着色剤、艶消剤、紫外線吸収剤等を含むことができる。特に基材の保護の点では、耐候性を付与するために、紫外線吸収剤を添加することが好ましい。紫外線吸収剤の分子量は300以上が好ましく、400以上がより好ましい。分子量が300以上の紫外線吸収剤を使用すると、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施す際の紫外線吸収剤の揮発による金型汚れ等を防止できる。紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、分子量400以上のベンゾトリアゾール系または分子量400以上のトリアジ

ン系のものが特に好ましく使用できる。前者の市販品としては、チバガイギー社の商品名チヌビン234、旭電化工業社の商品名アデカスタブルA-31、後者の市販品としては、チバガイギー社の商品名チヌビン1577等がある。

【0046】本発明のアクリル樹脂フィルムの熱変形温度(ASTM D648に基づく測定)は80°C以上であることが好ましい。熱変形温度が80°C以上であると、アクリル積層成形品の加熱時に残留応力による表面荒れが発生し難くなる。さらに車両用用途に使用する場合、熱変形温度が100°C以上であると、例えばハンドル部位付近での使用が可能となり、110°C以上であると、例えばメーターパネル部位付近での使用が可能となるので工業的利用価値が高くなる。

【0047】本発明のアクリル樹脂フィルムの熱変形温度は、ゴム含有重合体(II)の使用量によっても変わるが、主に熱可塑性重合体(I)の熱変形温度により決まる。熱可塑性重合体(I)の熱変形温度については、熱可塑性重合体(I)の単量体組成を従来より知られる方法で調整することによって調節できる。種々の条件によって異なるが、例えば、重合成分としてメチルアクリレートを使用する場合は、熱変形温度を80°C以上とするには熱可塑性重合体(I)中のメチルメタクリレート含量を88質量%以上とし、熱変形温度を100°C以上とするには熱可塑性重合体(I)中のメチルメタクリレート含量を95質量%以上とすることにより調節できる。熱変形温度を110°C以上とするには、熱可塑性重合体(I)中に、無水マレイン酸、フェニルマレイミド等のマレイミド類を共重合させる。もちろん、熱変形温度を80°C以上や100°C以上とする場合においても、無水マレイン酸、フェニルマレイミド等のマレイミド類を共重合させて、その分メチルメタクリレート含量を減らすことも可能である。

【0048】本発明のアクリル樹脂フィルムの製造法としては、溶融流延法や、Tダイ法、インフレーション法等の溶融押出法、カレンダー法等、従来より知られる各種のフィルム成形法が挙げられる。経済性の点からは、特にTダイ法が好ましい。

【0049】また、塗装代替としてのアクリル樹脂フィルムは、通常、成形品に意匠性を付与するために、必要に応じて適当な印刷法により印刷をしたもののが用いられる。この場合、アクリル樹脂フィルムに片側印刷処理を施して、片面に絵柄等が印刷されたフィルムとして用いることが好ましい。また、成形時には印刷面を基材樹脂との積層面に配することが印刷面の保護や高級感の付与の点から好ましい。また、基材となるプラスティック等の色調を生かし、透明な塗装の代替として用いる場合には、透明なまま使用することもできる。特に、基材の色調を生かす用途には、アクリル樹脂フィルムは、塩化ビニルやポリエステルフィルムに比べて、透明性、深み

感、高級感等の点で優れている。

【0050】さらに、本発明のアクリル樹脂フィルムは、必要に応じて艶消しや着色加工して用いることもできる。

【0051】アクリル樹脂フィルムの厚みは、特に限定されないが、300μm以下が好ましく、100μm～300μmがより好ましい。厚みを100μm以上になると、成形品外観として十分な深み感が得られ、特に複雑な形状に成形する場合に延伸されても十分な厚みが得られる。また、これら範囲の上限値は、剛性を適度に抑えて良好なラミネート性や二次加工性を維持する点、単位面積あたりの質量を抑えて経済性を保つ点、さらに製膜性が安定してフィルムの製造を製造する点等において意義がある。

【0052】塗装によって成形品に十分な厚みの塗膜を形成するには、十数回の重ね塗りが必要であり、コストがかかり、生産性が極端に悪くなるのに対して、本発明によるアクリル積層成形品であれば、アクリル樹脂フィルム自身が塗膜となるので、非常に厚い塗膜を容易に形成することができ、工業的に有利である。

【0053】このよう塗装代替用途に用いるアクリル樹脂フィルムは、例えば、鉛筆硬度（JIS K5400に基づく測定）がH以上であることが好ましい。

【0054】本発明のアクリル積層成形品は、本発明のアクリル樹脂フィルムを溶融接着等により基材に積層したことを特徴とするものである。具体的には、アクリル樹脂フィルムに、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施し、その後基材である樹脂を射出成形することにより得たものであることが好ましい。

【0055】基材を構成する樹脂は、アクリル樹脂フィルムと溶融接着可能なものであることが好ましい。例えば、ABS樹脂、AS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂あるいはこれらを主成分とする各種の樹脂が挙げられる。接着性の点から、ABS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂あるいはこれらの樹脂を主成分とする樹脂が好ましく、特にABS樹脂、ポリカーボネート樹脂あるいはこれらを主成分とする樹脂がより好ましい。ただし、ポリオレフィン樹脂等の溶融接着しない樹脂であっても、基材として使用可能である。この場合、接着の為の層を用いることでアクリル樹脂フィルムと樹脂製基材を成形時に接着させればよい。

【0056】2次元形状のアクリル積層成形品を得よう

メチルメタクリレート

メチルアクリレート

ブチルアクリレート

スチレン

アリルメタクリレート

1,3-ブチレンジコールジメタクリレート

とする場合は、アクリル樹脂フィルムを熱ラミネーション等の従来より知られる積層方法により積層すればよい。熱融着しない基材に対しては、接着剤を介して貼り合わせることも可能である。

【0057】3次元形状のアクリル積層成形品を得ようとする場合は、インサート成形法やインモールド成形法等の従来より知られる成形法により積層成形すればよい。特に生産性の観点から、インモールド成形法が好ましい。

【0058】インモールド成形法においては、アクリル樹脂フィルムを加熱した後、真空引き機能を持つ型内で真空成形を行う。この方法は、フィルムの成形と射出成形を一工程で行えるので、作業性、経済性の点で優れている。加熱温度は、アクリル樹脂フィルムが軟化する温度以上であることが好ましい。具体的にはフィルムの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常は70°C以上である。また、あまり温度が高いと表面外観が悪化したり、離型性が悪くなる傾向にある。これもフィルムの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常は170°C以下が好ましい。

【0059】このように、真空成形によりフィルムに3次元形状を付与する場合、金型コーナー部の白化やコーナー部への追従性が重要であり、本発明の塗装代替用アクリル樹脂フィルムの特性を最大限に生かせる加工法である。すなわち、本発明のアクリル樹脂フィルムは、高温時の伸度に富んでおり、このような場合において非常に有利である。また、インモールド成形法によれば、このように真空成形でフィルムに3次元形状を付与した後、射出成形によりアクリル樹脂フィルムと基材樹脂を溶融一体化させることによって、表層にアクリル樹脂フィルム層を有するアクリル積層成形品を得ることができる。

【0060】本発明のアクリル積層成形品の工業的な用途は、特に限定されないが、例えば、コンソールボックス、シフトレバーボックス等の自動車内装部品、二輪車のカウリング等の車両外装部品、家電製品、家具、建材など、従来より塗装が施されていた部材にも利用でき、これら用途において非常に利用価値が高い。

【0061】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。実施例中の「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」をそれぞれ表す。また、実施例中の略号は以下のとおりである。

MMA

MA

BA

St

AMA

1,3-BD

t-ブチルハイドロパーオキサイド  
t-ヘキシルハイドロパーオキサイド  
n-オクチルメルカプタン

【0062】熱可塑性重合体(I)(III)、ゴム含有重合体(II)、およびフィルムについては、以下の試験法により諸物性を測定した。

1) 热可塑性重合体(I)(III)の還元粘度  
重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25°Cで測定した。

2) ゴム含有重合体(II)の平均粒子径  
乳化重合にて得られたゴム含有重合体(II)のポリマーラテックスの最終粒子径を大塚電子(株)製の光散乱光度計DLS-700を用い、動的光散乱法で測定した。

3) 重合体のガラス転移温度  
DSC(セイコー電子工業株式会社製 DSC200)を用いて、得られたゴム含有重合体(II)の粉体を使用して測定を行い、最内層重合体(II-A)およびゴム重合体(II-B)のガラス転移温度を求めた。但し、比較例に用いたゴム含有重合体(II)-b、(II)-c中の重合体のガラス転移温度は、その重合が終了した時点のラテックスを塩析して得た重合体を用いて測定を行った。

4) フィルムの全光線透過率および疊価  
JIS K6714に従って評価した。  
5) フィルムの表面光沢  
グロスマーテー(ムラカミカラーリサーチラボラトリイ製 GM-26D型)を用い、60°での表面光沢を測定した。

6) 成形品の鉛筆硬度  
JIS K5400に従って評価した。  
7) フィルムの製膜性  
Tダイ法にて厚み100μmのフィルムを製膜し、5時間以上フィルムが切れずに製膜可能であったものを「○」、5時間で数回のフィルム切断が発生したものを「△」、フィルムの切断のため、サンプルが得られなかつたものを「×」とした。

8) フィルム組成物の熱変形温度  
フィルム組成物のペレットを、射出成形にてASTM D648に基づく熱変形温度測定試片に成形し、80°Cで24時間アニール後、低荷重(0.45MPa)でASTM D648に従って測定した。

9) 耐可塑剤白化性  
DOPを可塑剤として使用した軟質塩化ビニル樹脂性の吸盤を、20°C雰囲気下で、1ヶ月間貼り付けて白化度合いを観察し、変化が無いものを「○」、僅かに白化が見られるものを「△」、白化が見られるものを「×」とした。

10) 成形性

t-BH  
tHH  
nOM.

・コーナー部のフィルム白化性  
真空成形を行ったときのコーナー部の白化性について評価し、白化が無いものを「○」、成形直後は白化があるがその後消えるものを「△」、白化が僅かに消えずに残るものを「△」、白化が消えずに残るものを「×」とした。

・コーナー部のフィルム追従性  
インモールド成形を行ったときのコーナー部の成形性について評価し、特に問題ないものを「○」、真空成形時に僅かにコーナー部で金型に接していない部分があったが射出成形は問題なくできたものを「△」、真空成形時にコーナー部で金型に接していない部分があり射出成形したところフィルムに破れが生じる場合があったものを「×」とした。

【0063】<実施例1>

a) ゴム含有重合体(II)-aの製造  
窒素雰囲気下、還流冷却器付き反応容器に脱イオン水244部を入れ、80°Cに昇温し、以下に示す(イ)を添加し、搅拌を行いながら以下に示す原料(ロ)(重合体(II-A)の原料)の混合物の1/15を仕込み、15分保持した。その後、残りの原料(ロ)を水に対する单量体混合物の増加率8%/時間で連続的に添加した。その後1時間保持して、重合体(II-A)のラテックスを得た。

【0064】続いて、このラテックスにソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.6部を加え、15分保持し、窒素雰囲気下80°Cで搅拌を行いながら、以下に示す原料(ハ)(ゴム重合体(II-B)の原料)を水に対する单量体混合物の増加率4%/時間で連続的に添加した。その後2時間保持して、ゴム重合体(II-B)の重合を行うことにより、弹性体重合体((II-A)+(II-B))のラテックスを得た。

【0065】このラテックスに、引き続いてソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.4部を加え、15分保持し、窒素雰囲気下80°Cで搅拌を行いながら、以下に示す原料(ニ)(最外層重合体(II-C)の原料)を水に対する单量体混合物の増加率10%/時間で連続的に添加した。その後1時間保持して、最外層重合体(II-C)を行うことにより、ゴム含有重合体(II)-aのラテックスを得た。ゴム含有重合体(II)-aの平均粒子径は0.28μmであった。

【0066】このゴム含有重合体(II)-aのラテックスに対して、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後乾燥してゴム含有重合体(II)-aを得た。

(イ)  
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート

0.6部

硫酸第一鉄	0.00012部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.0003部
(口)	
MMA	22.0部
BA	15.0部
St	3.0部
AMA	0.4部
1,3 BD	0.14部
t BH	0.18部
モノ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸40%と ジ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸60%の 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.0部
(ハ)	
BA	50.0部
St	10.0部
AMA	0.4部
1,3 BD	0.14部
t HH	0.2部
モノ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸40%と ジ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸60%の 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.0部
(二)	
MMA	57.0部
MA	3.0部
nOM	0.3部
t BH	0.06部

【0067】b) 热可塑性重合体(III)の製造  
反応容器に窒素置換したイオン交換水200部を仕込み、乳化剤オレイン酸カリウム1部、過硫酸カリウム0.3部を仕込んだ。続いてMMA40部、BA10部、nOM0.005部を仕込み、窒素雰囲気下65℃にて3時間攪拌し、重合を完結させた。引き続いて、MMA48部、BA2部からなる单量体混合物を2時間にわたり滴下し、滴下終了後2時間保持を行い、重合を完結させて、热可塑性重合体(III)のラテックスを得た。このラテックスを0.25%硫酸水溶液に添加して重合体を酸凝析した後、脱水、水洗、乾燥し、粉体状の热可塑性重合体(III)を回収した。この热可塑性重合体(III)の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.38L/gであった。

【0068】c) アクリル樹脂フィルムの製造  
上記の如くして得たゴム含有重合体(II)-aおよび热可塑性重合体(III)と、热可塑性重合体(I)としてのMMA/MA共重合体(MMA/MA=98/2、還元粘度0.06L/g)を表1に示す割合でヘンシェルミキサーを用いて混合した。次いで、40mmのスクリュー型2軸押出機(L/D=26)を用いて、シリンドー温度200℃~260℃、ダイ温度250℃で溶融混練し、ペレット化して、フィルム用組成物1からなるペレットを得た。

【0069】このペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mm Tダイを取り付けた40mmのノンペントスクリュー型押出機(L/D=26)を用いて、シリンドー温度200℃~240℃、Tダイ温度250℃、冷却ロール温度70℃で、200μmの厚みのフィルムを製膜した。

【0070】得られたアクリル樹脂フィルムにグラビア印刷加工し、140℃で1分間加熱した後、真空引き機能を持つ金型で真空成形を行った。その後、成形加工したフィルムを金型に配した状態で、ABS樹脂(三菱レイヨン(株)製、商品名ダイヤペットABSバルクサムTM20)を印刷面側に射出成形し、アクリル積層成形品を得た。

【0071】製膜性に関しては前述のとおり、100μmの厚みのフィルムを製膜して判断した。得られたフィルムの製膜性と热变形温度等を表1、フィルムの物性と成形品の表面硬度、耐可塑剤白化性、成形性等の評価結果を表2に示す。

【0072】<実施例2、3、4>热可塑性重合体(I)、ゴム含有重合体(II)-a、热可塑性重合体(III)の配合量を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にしてフィルム組成物2、3、4を調製し、これらを用いたこと以外は実施例1と同様にしてアクリル樹脂フィルム、アクリル積層成形品を製造し、

評価した。

【0073】<実施例5>射出成形する基材を、ポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学（株）製、商品名ユーピロンS100）に変更したこと以外は実施例1と同様にしてアクリル樹脂フィルム、アクリル積層成形品を製造し、評価した。

【0074】<実施例6>熱可塑性重合体（I）を、MMA/MA共重合体（MMA/MA=90/10、還元粘度0.06L/g）に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてフィルム組成物5を調製し、この組成物を

製造し、評価した。

（ホ）

MMA	22.3部
BA	16.0部
St	1.7部
AMA	0.15部
1,3 BD	1.2部
t BH	0.18部
モノ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸40%と ジ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸60%の 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.0部。

【0076】<実施例8>実施例1のゴム含有重合体（II）-aの重合において、（ロ）の組成を以下に示す（ヘ）に変更して重合して得たゴム含有重合体（II）-cを使用したこと以外は、実施例6と同様にしてフィル

（ヘ）

MMA	20.2部
BA	18.0部
St	1.8部
AMA	0.15部
1,3 BD	1.2部
t BH	0.18部
モノ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸40%と ジ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸60%の 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.0部。

【0077】<実施例9>実施例1のゴム含有重合体（II）-aの重合において、（ロ）の組成を以下に示す（ト）に変更して重合して得たゴム含有重合体（II）-dを使用したこと以外は、実施例6と同様にしてフィル

（ト）

MMA	18.6部
BA	20.0部
St	1.4部
AMA	0.15部
1,3 BD	1.2部
t BH	0.18部
モノ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸40%と ジ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸60%の 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.0部。

【0078】<比較例1、2>熱可塑性重合体（1）、

用いたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂フィルム、アクリル積層成形品を製造し、評価した。

【0075】<実施例7>実施例1のゴム含有重合体（II）-aの重合において、（ロ）の組成を以下に示す（ホ）に変更して重合して得たゴム含有重合体（II）-bを使用したこと以外は、実施例1と同様にしてフィルム組成物6を調製し、この組成物を用いたこと以外は、実施例6と同様にしてアクリル樹脂フィルム、アクリル積層成形品を

ム組成物7を調製し、この組成物を用いたこと以外は、実施例6と同様にしてアクリル樹脂フィルム、アクリル積層成形品を製造し、評価した。

ム組成物8を調製し、この組成物を用いたこと以外は、実施例6と同様にしてアクリル樹脂フィルム、アクリル積層成形品を製造し評価した。

ゴム含有重合体（II）-a、熱可塑性重合体（III）の

配合量を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にしてフィルム成形しようとしたが、比較例1については、フィルムの製膜性が不良であり、サンプルが得られなかつた。比較例2については、上述のようにして、フィルム組成物9を調製し、この組成物を用いたこと以外は実施例1と同様にしてアクリル樹脂フィルム、アクリル積層成形品を製造し、評価した。

(チ)

BA

32.0部

St

8.0部

AMA

0.4部

1,3BD

0.14部

tBH

0.18部

モノ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸40%と  
ジ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸60%の  
水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物

1.0部。

【0080】<比較例4>実施例1のゴム含有重合体  
(II)-aの重合において、(口)の組成を以下に示す  
(リ)に変更して重合して得たゴム含有重合体(II)-  
fを使用したこと以外は、実施例1と同様にしてフィル

(リ)

MMA

40.0部

AMA

0.4部

1,3BD

0.14部

tBH

0.18部

モノ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸40%と  
ジ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸60%の  
水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物

1.0部。

【0081】<比較例5>実施例1のゴム含有重合体  
(II)-aの重合において、ラテックスの最終粒径が  
0.12μmになるように原料(口)の乳化剤等を変  
更してゴム含有重合体(II)-gを得た。この平均粒子  
径0.12μmのゴム含有重合体(II)-gを用いたこ

【0079】<比較例3>実施例1のゴム含有重合体  
(II)-aの重合において、(口)の組成を以下に示す  
(チ)に変更して重合して得たゴム含有重合体(II)-  
eを使用したこと以外は、実施例1と同様にしてフィル  
ム組成物10を調製し、この組成物を用いたこと以外  
は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂フィルム、アクリ  
ル積層成形品を製造し、評価した。

32.0部  
8.0部  
0.4部  
0.14部  
0.18部  
1.0部。  
ム組成物11を調製し、この組成物を用いたこと以外  
は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂フィルム、アクリ  
ル積層成形品を製造し、評価した。

と以外は実施例1と同様にしてフィルム成形しようとしたが、フィルムの製膜性が不良であり、サンプルが得られなかつた。

【0082】

【表1】

表1

	熱可塑性重合体(I) 添加量 (部)	ゴム含有重合体(II)			熱可塑性重合体(III) 添加量 (部)	弹性重合体 (II-A)+(II-B) 含有量 (部)	最内層重合体 (II-A) ガラス転移温度 (°C)	熱変形 温度 (°C)	製膜性
		種類	平均粒子径 (μm)	添加量 (部)					
フィルム組成物1	8.2	II-a	0.28	1.6	2	1.0	2.4	105	○
フィルム組成物2	7.5	II-a	0.28	2.3	2	1.4	2.4	99	○
フィルム組成物3	8.5	II-a	0.28	1.3	2	8	2.4	106	○
フィルム組成物4	8.4	II-a	0.28	1.6	0	1.0	2.4	105	△
フィルム組成物5	8.2*	II-a	0.28	1.6	2	1.0	2.4	91	○
フィルム組成物6	8.2*	II-b	0.28	1.6	2	1.0	2.0	91	○
フィルム組成物7	8.2*	II-c	0.28	1.6	2	1.0	1.2	91	○
フィルム組成物8	8.2*	II-d	0.28	1.6	2	1.0	4	91	○
フィルム組成物9	6.6	II-a	0.28	3.2	2	2.0	2.4	84	○
フィルム組成物10	8.2	II-e	0.29	1.6	2	1.0	-34	105	○
フィルム組成物11	8.2	II-f	0.27	1.6	2	6**	105	107	△
比較例1	9.4	II-a	0.28	4	2	2.5	2.4	110	×
比較例5	8.2	II-g	0.12	1.6	2	1.0	2.4	104	×

\*) MMA/MA = 90/10

\*\*) ゴム重合体(II-B)の含有量

【0083】

【表2】

	組成物種類	フィルム評価結果			射出成形樹脂	鉛筆硬度	耐可塑剤白化性	成形性	
		全光線透過率 (%)	疊傷 (%)	表面光沢 (%)				コーナー部白化性	コーナー部追従性
実施例1	フィルム組成物1	92.5	0.6	150	ABS	2H	○	○	○
実施例2	フィルム組成物2	92.5	1.1	141	ABS	H	△	○	○
実施例3	フィルム組成物3	92.6	0.6	150	ABS	2H	○	△	△
実施例4	フィルム組成物4	92.7	0.5	153	ABS	2H	○	○	○
実施例5	フィルム組成物1	92.5	0.6	150	PC	2H	○	○	○
実施例6	フィルム組成物5	92.7	0.5	152	ABS	2H	○	○	○
実施例7	フィルム組成物6	92.7	0.5	152	ABS	2H	○	○	○
実施例8	フィルム組成物7	92.7	0.5	152	ABS	2H	△	○	○
実施例9	フィルム組成物8	92.7	0.5	152	ABS	2H	△	◎	○
比較例2	フィルム組成物9	92.4	2.4	127	ABS	B	×	◎	○
比較例3	フィルム組成物10	92.5	0.6	150	ABS	2H	×	◎	○
比較例4	フィルム組成物11	92.5	0.6	150	ABS	3H	○	×	×

ABS : ABS樹脂(三菱レイヨン製、ダイヤベットABSパルクサムTM20)

PC : ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学製、エーピロンS100)

【0084】&lt;評価&gt;実施例および比較例の評価から、以下のことが判明した。

①. 実施例1～9のフィルムは、何れも良好な製膜性、透明性、表面硬度、耐可塑剤白化性および真空成形性を有する。

②. 特に実施例8のフィルムは、実施例6のフィルムと比較して、真空成形時のコーナー部白化性評価において成形直後に発生した白化の消失が早い。

③. また、特に実施例9のフィルムは、真空成形時のコーナー部白化性評価において成形後に白化が発生しないので、成形性が要求される深絞り形状の成形品にも適用でき、工業的利用価値が高い。

④. 比較例1のフィルムは、弹性重合体(II)、弹性重合体((II-A)+(II-B))の含有量が少ないので、フィルムの製膜性が不良である。

⑤. 比較例2のフィルムは、真空成形性および製膜性は

良好であるものの、弹性重合体(II)、弹性重合体((II-A)+(II-B))の含有量が多いので、耐可塑剤白化性が不良であり、使用される用途に制限が生じるため工業的利用価値が低い。

⑥. 比較例3のフィルムは、真空成形性および製膜性は良好であるものの、最内層重合体(II-A)のガラス転移温度が低いので、耐可塑剤白化性が不良であり、使用される用途に制限が生じるため工業的利用価値が低い。

⑦. 比較例4のフィルムは、耐可塑剤白化性に優れるものの、最内層重合体(II-A)のガラス転移温度が高いので、真空成形時のコーナー部白化性および追従性に劣る。このように2次加工性に劣るフィルムは、射出成形用フィルムとして用いる場合の加工条件幅がせまく、またアクリル積層成形品の形状に制限が生じるため工業的利用価値が低い。

⑧. 比較例5のフィルムは、ゴム含有重合体(II)の粒

子径が小さいので、フィルムの製膜性が不良である。

【0085】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

耐可塑剤白化性と成形性を両立した塗装代替用アクリル樹脂フィルム、およびアクリル積層成形品を得ることができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA33 AA77 AA80 AA83 AF25  
AF45 BC01 BC02  
4F100 AK25A AK25J AK45 AK74  
AL01A AL05A AL09A AT00C  
BA03 BA07 BA10A BA10C  
DE01A EC04 EH17 EH36  
GB33 HB31B JA05A JB01  
JJ03 JK12 YY00A  
4J002 BG041 BG051 BG053 BG061  
BG063 BN122 FD05 GL00  
GN00 GR00